

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-354894  
 (43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C02F 9/00  
 C02F 1/32  
 C02F 1/44  
 C02F 1/58  
 C02F 1/72  
 C02F 1/78

(21)Application number : 11-171365

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 17.06.1999

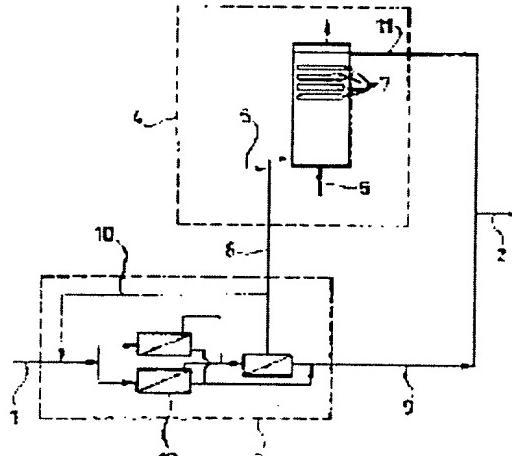
(72)Inventor : NAKAGAWA SOUTA  
 KATSURA YOUSEI  
 TANAKA TOSHIHIRO  
 KATSUKURA NOBORU

**(54) METHOD AND APPARATUS FOR TREATING SEWAGE CONTAINING ENDOCRINE DISTURBING SUBSTANCE OR CARCINOGEN**

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently perform decomposition treatment without being accompanied by a high treatment cost by introducing sewage containing an endocrine disturbing substance or a carcinogen into a separation process for separating and concentrating org. matter and subsequently introducing the obtained org. matter conc. water into an oxidation treatment process using active oxygen.

**SOLUTION:** A treatment apparatus is formed from a separation process 3 for treating sewage (raw water 1) containing an incration disturbing substance or a carcinogen with an RO membrane 12 with an NaCl removing ratio of 60% or less and an oxidation treatment process 4 for treating the membrane conc. water 8 of the separation process 3 with ozone-containing air 5, hydrogen peroxide 6 and ultraviolet rays 7 and the membrane transmitted water 9 of the separation process 3 and the outflow water of the oxidation treatment process are set to treated water 2. By this constitution, the endocrine disturbing substance or carcinogenic substance in raw water 1 and hydrogen peroxide can be introduced into the oxidation treatment process 4 in a premixed state and the reaction efficiency of hydroxyl radicals formed by the reaction of ozone gas 5 and hydrogen peroxide 6 in the process 4 and the endocrine disturbing substance or carcinogenic substance is enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-354894

(P2000-354894A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(51)Int.Cl.'

C 02 F 9/00

識別記号

5 0 2

F I

C 02 F 9/00

テマコト<sup>®</sup>(参考)

5 0 2 R 4 D 0 0 6

5 0 2 E 4 D 0 3 7

5 0 2 N 4 D 0 3 8

5 0 3 C 4 D 0 5 0

5 0 3 G

5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-171365

(22)出願日

平成11年6月17日(1999.6.17)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 中川 創太

神奈川県藤沢市藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 葛 甫生

神奈川県藤沢市藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

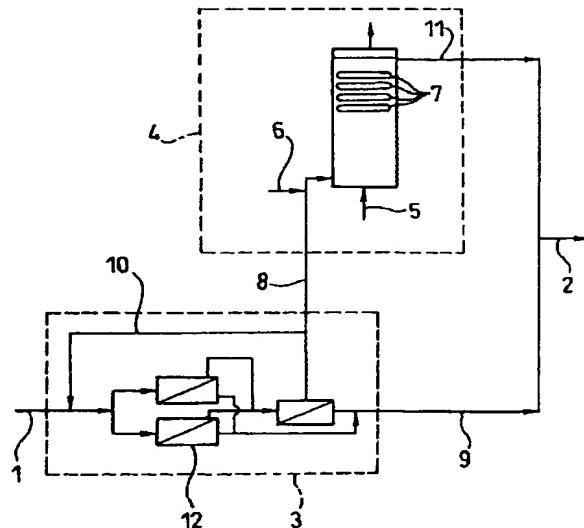
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法及び処理装置

(57)【要約】

【課題】 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する技術において、高額な処理コストを伴わず、効率良く分解除去を行うことが可能な処理方法及び処理装置を提供する。

【解決手段】 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する方法及び装置において、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、次いで分離工程で得られた有機物濃縮水を活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、次いで分離工程で得られた有機物濃縮水を活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入することを特徴とする内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

【請求項2】 前記分離工程において、膜を用いて有機物を分離濃縮し有機物濃縮水とすることを特徴とする請求項1に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

【請求項3】 前記活性酸素の生成が、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちいずれか2つ以上の組み合わせによることを特徴とする請求項1または2に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

【請求項4】 前記酸化処理工程流出水の少なくとも一部を分離工程に導入することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

【請求項5】 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する装置において、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水中の有機物を分離濃縮する分離工程を行う手段と、該分離工程手段からの有機物濃縮水を活性酸素により酸化処理する酸化処理工程を行う手段とを有することを特徴とする内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理に関するものである。特に最終処分場の浸出水、産業廃水等の汚水を処理する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 内分泌搅乱化学物質は動物の体内に取り込まれた場合に、本来その生体内で當まれている正常なホルモン作用に影響を与える化学物質をいい、それらの曝露は人や野生動物の内分泌作用を搅乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍などを引き起こす可能性があると指摘されている。これら内分泌搅乱物質は極めて低濃度で作用し、特に胎児期など発生段階で深刻な影響を与え、成長後にその影響が発現するなどの可能性が指摘されていることから、生物存続に関わる重大な影響をもたらす可能性も懸念されている。これまでに魚類、は虫類、鳥類などの野生生物において、生殖機能異常、生殖行動異常、雄の雌性化、ふ化能力の低下など内分泌搅乱物質との関連が指摘されている。さらに人においても精子数の減少、前立腺癌の増加、および子宮内膜症の増加の傾向性

と内分泌搅乱物質との関連も指摘されている。動物実験の結果では、いくつかの化学物質によって精巣停留や精子数の減少などの生殖機能障害や子宮内膜症などが引き起こされることが確認されている。発ガン性物質は細胞の癌化を促進することが知られている。

【0003】 これまでの調査により内分泌搅乱物質および発ガン性物質として疑われているものとしては、PCB類、ダイオキシン類、ポリ臭化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロフェノール、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、アミトロール、アトラジン、シマジン、ヘキサクロロシクロヘキサン、エチルバラチオン、カルバリル、クロルデン類、1, 2-ジブロモ-3-クロロプロパン、DDTおよびその代謝物（DDE、DDD）、ケルセン、アルドリン、エンドリン、ディルドリン、エンドサルファン、ヘプタクロロおよびヘプタクロルエポキシド、マラチオン、メソミル、メトキシクロル、マイレックス、ニトロフェン、トキサフェン、カンフェクロル、有機スズ（トリプチルスズなど）、トリフルラリン、アルキルフェノール類、ビスフェノールA、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチル、ベンゾ（a）ピレン、カドミウム、鉛、水銀、2, 4-ジクロロフェノール、アジピン酸（2-エチルヘキシル）、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン、ジオキサン等が挙げられている。

【0004】 これらは、それぞれ、難燃剤、殺菌剤、殺虫剤、防汚材、腐食防止剤、熱媒体、防腐剤、除草剤、樹脂の硬化剤、樹脂原料、プラスチック可塑剤、溶媒などとして、または燃焼過程で生成され、物質によって異なるが概ね $\mu\text{g}/\text{リットル}$ ～ $\text{pg}/\text{リットル}$ オーダーの濃度で環境水中で検出されている。このような濃度レベルはCOP、TOC等から推測される水中有机物濃度の $\text{mg}/\text{リットル}$ オーダーに比べて非常に低いものであるが、これらの内分泌搅乱化学物質が、非常に微量な量で上記のような作用を引き起こすことが知られていることから、環境水中あるいは環境に放出される以前の水に含まれる微量の内分泌搅乱化学物質を除去する技術の開発が望まれている。特に埋立地浸出水は、様々な種類の内分泌搅乱物質および発ガン性物質が含まれており、濃度も高い（ダイオキシン類が $100\sim5000\text{ pg}/\text{リットル}$ 、ビスフェノールAが $100\sim1000\text{ ng}/\text{リットル}$ 、1, 4-ジオキサンが $1000\sim10000\text{ ng}/\text{リットル}$ ）ことから埋立地浸出水中の内分泌搅乱物質および発ガン性物質の処理は急務である。

【0005】 生物難分解性有機物を処理する従来技術としては、紫外線、オゾン、過酸化水素、二酸化チタンなどを組み合わせた光化学的反応あるいは化学反応によって、ヒドロキシラジカルのような活性酸素を発生させる方法が知られている。しかし、内分泌搅乱物質または発

ガン性物質を含有する汚水にはカルシウムイオン、ナトリウムイオン、鉄イオン、塩素イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、重金属等の無機塩類が多量に含まれている場合が有り、無機塩類の多くがヒドロキシラジカルと反応することから、内分泌搅乱物質または発ガン性物質の分解効率が低いという欠点があった。よってこの方法で確実な処理を行う場合に必要な紫外線照射量、紫外線ランプ本数及び酸化剤投入量が膨大なものとなってしまうという欠点があつた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従つて、本発明の目的は、上記の問題点を解決し、ダイオキシン、ビスフェノールA、ジオキサン、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)などの水中に存在する、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する技術において、高額な処理コストを伴わず、効率良く分解除去を行うことが可能である処理方法及び処理装置を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の技術において確実な処理を行う場合に必要な紫外線照射量、紫外線ランプ本数及び酸化剤投入量が膨大なものとなった原因として、(1) 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水中で生成するヒドロキシラジカル等の活性酸素の寿命が $n\text{ sec} \sim \mu\text{sec}$ のオーダーであり非常に短く、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と有機物との反応効率は汚水中の有機物濃度に依存すること、(2) 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水にはヒドロキシラジカル等の活性酸素と容易に反応する無機塩類の濃度が導電率で $1000 \sim 100000 \mu\text{S/cm}$ と極めて高いことに着目し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記の手段により前記の目的を達成することができる。

【0008】(1) 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する方法において、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を、有機物を分離濃縮する分離工程に導入し、次いで分離工程で得られた有機物濃縮水を活性酸素により酸化処理する酸化処理工程に導入することを特徴とする内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

(2) 前記分離工程において、膜を用いて有機物を分離濃縮し有機物濃縮水とすることを特徴とする前記(1)に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

(3) 前記分離工程で使用する膜が、NaCl排除率が60%以下の逆浸透膜であることを特徴とする前記

(2)に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

【0009】(4) 前記活性酸素の生成が、オゾン、過

酸化水素、紫外線、触媒のうちいずれか2つ以上の組み合わせによることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

(5) 前記酸化処理工程流出水、または前記分離工程の膜透過水及び酸化処理工程流出水を処理水とすることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

10 (6) 前記酸化処理工程流出水の少なくとも一部を分離工程に導入することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法。

【0010】(7) 内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水を物理化学的に処理する装置において、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水中的有機物を分離濃縮する分離工程を行う手段と、該分離工程手段からの有機物濃縮水を活性酸素により酸化処理する酸化処理工程を行う手段とを有することを特徴とする内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

(8) 前記分離工程手段が、膜を用いて有機物を濃縮し、有機物濃縮水とする手段であることを特徴とする前記(1)に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

(9) 前記分離工程手段で使用する膜が、NaCl排除率が60%以下の逆浸透膜であることを特徴とする請求項8に記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

30 【0011】(10) 前記酸化処理工程手段における活性酸素の生成が、オゾン、過酸化水素、紫外線、触媒のうちいずれか2つ以上の組み合わせによることを特徴とする前記(7)～(9)のいずれかに記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

(11) 前記酸化処理工程流出水、または前記分離工程の膜透過水及び酸化処理工程流出水を処理水とする手段を有することを特徴とする前記(7)～(10)のいずれかに記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

40 (12) 前記酸化処理工程流出水の少なくとも一部を分離工程に導入する手段を有することを特徴とする前記(7)～(11)のいずれかに記載の内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理装置。

【0012】本発明では以上の工程を行う手段により、以下に示す作用により内分泌搅乱物質または発ガン性物質の分解が効率よく行われる。まず、分離工程では原水中的有機物が分離濃縮された有機物濃縮水が得られる。次に酸化処理工程では有機物濃縮水に対してオゾンガス、紫外線、過酸化水素、均一触媒、及び不均一触媒のうちいずれか2つ以上の組合せの反応によって生じたヒ

ドロキシラジカル等の活性酸素による内分泌擾乱物質または発ガン性物質の酸化分解反応が行われる。ここで、酸化処理工程で行われる反応には、ヒドロキシラジカルが極めて重要な役割を果たしているが、分離工程で原水中の有機物が濃縮されているために、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と有機物との反応が促進され、生成したヒドロキシラジカル等の活性酸素による有機物の酸化分解効率が向上する。更に、分離工程でNaCl排除率が60%以下の逆浸透膜を使用した場合では、無機塩類の濃縮倍率が有機物の濃縮倍率に比べて有意に低くなり、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と無機物の反応が抑制される。以上のような効果により、本発明による内分泌擾乱物質または発ガン性物質を含有する汚水の処理方法および処理装置を用いることにより汚水中の内分泌擾乱物質または発ガン性物質が低コストかつ高度に処理され、安全な処理水を得ることができる。

【0013】まず、分離工程での処理方法の実施形態について以下に示す。有機物の濃縮手段としては、セルロース系、芳香族ポリアミド系の有機物などを膜材料とした逆浸透膜（以下、RO膜ともいう）、またはルーズRO膜、NF膜等の塩排除率が低い逆浸透膜を用いる方法、蒸発濃縮法、晶析法、などが挙げられる。特にルーズRO膜、NF膜等の逆浸透膜のうち、NaCl排除率が60%以下と低いものを利用した場合は、無機物と有機物が共に溶解した原水から有機物を選択的に分離濃縮した有機物濃縮水を得ることが容易となる。膜モジュールの大きさ、膜モジュール数、膜モジュールの接続方法は、処理する水量、塩類濃度、有機物濃度、濃縮倍率、膜面流速に応じて種々選定することができる。

【0014】次に、酸化処理工程での処理方法の実施形態について以下に示す。紫外線を供給する光源としては、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマレーザー等、170～380nmの範囲の比較的低波長の紫外線を照射可能なものの、或いは自然光、蛍光灯等を挙げることができるがこれに限るものではない。紫外線の強度、処理コストを考慮した場合、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等の水銀ランプが望ましい。紫外線ランプの破損防止のために保護管を使用する場合、材質は170～380nmの紫外線透過率が高い石英、又は合成石英が望ましい。

【0015】紫外線の設置方法としては、水またはオゾンガスの流れに対して紫外線ランプのなかで方向を垂直または水平として並べる方法があるが、水及びオゾンガスと紫外線との接触効率を考慮した場合、水及びオゾンガスの流れに対して垂直方向に並べる方法が接触効率のむらが少なくなり好適である。オゾンガスの注入方法としては、ディフューザー方式、イジェクター方式、Uチューブ方式、オゾンガスを0.5～10kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態で溶解させる方式、水中攪拌式散気装置等を挙げることができるがこれに限るものではない。また、反

応槽内に注入した酸素含有気体に対して電気的なエネルギーを加えてオゾンガスを発生させる方法も可能である。

【0016】過酸化水素の注入方法としては、酸化処理工程流入水の流入配管に注入する方法、酸化処理工程の反応槽に直接注入する方法、オゾンガスを注入するイジェクターの水の流入配管或いはイジェクターの内部に注入する方法、水中攪拌式散気装置の内部に注入する方法等を挙げることができる。また、これらの場合は複数箇所から過酸化水素を注入することも可能である。

【0017】触媒としては、酸化剤から活性種の発生を促進させる触媒例えば、二酸化マンガン、活性炭、貴金属含有固体、金属含有固体、金属イオン等、紫外線を照射することによって活性種が発生する触媒例えば二酸化チタン含有固体等、均一系、不均一系触媒を問わず効果的なものを使用することができる。

【0018】酸化処理工程の反応槽内の攪拌方法としては、オゾン気泡、或いは攪拌翼による攪拌の他、反応槽の上下端または左右端または前後端を配管で結びポンプで循環させる方法も可能である。特に反応槽に紫外線ランプを複数設置し、ランプ同士の間隔が広くなる場合には、処理の安定のために強い攪拌を行うことが有効である。

酸化処理工程それぞれの反応槽が複数の反応槽より構成されていても良い。この場合は複数の反応槽を直列に連結する構成が水の流れがプラグフローとなり、処理がより確実に行われる。また、酸化処理工程それぞれの反応槽が異なる活性種発生方法であっても良い。特に、前段の反応槽がオゾンまたはオゾンと過酸化水素を組み合わせた活性種発生方法であり、後段が紫外線とオゾン、または紫外線とオゾンと過酸化水素を組み合わせた活性種発生方法である場合では、前段の反応槽においてオゾン又は活性種の作用により被処理水の紫外線透過率を向上させることができ、後段の反応槽における紫外線の照射効率を向上させることができる。

【0019】本発明による処理水の少なくとも一部を分離工程に循環することによって処理水質を一層向上させることも可能である。この場合は分離工程で有機物の濃縮が行われるため、酸化処理工程流入水の有機物濃度の極端な低下が避けられ、酸化処理工程の処理効率の低下は殆どない。本発明による処理水を脱酸化剤工程に導入し、後段の処理の安定性、処理水の安全性を高めることも可能である。また、酸化処理工程流出水を生物処理、凝集沈殿処理、活性炭処理などの工程に導入することも可能である。脱酸化剤工程において酸化処理工程流出水中的オゾン、活性酸素を分解することで、分離工程で膜を使用した場合における膜の劣化を抑えることも可能である。脱酸化剤工程は、曝気処理、触媒処理、活性炭処理、紫外線処理或いはこれらの組合せを挙げることができる。触媒には二酸化マンガン、貴金属含有固体、金属含有固体、金属イオン等、二酸化チタン含有固体等を使

用することができる。本発明による処理方法の原水は、汚水より生物学的に分解可能な有機物を生物学的に除去する前或いは除去した後の水、汚水より物理化学的に分離可能な有機物を物理化学的に除去する前或いは除去した後の水、汚水より物理化学的、生物学的に分離可能な有機物を物理化学的、生物学的に除去する前或いは除去した後の水を用いることができる。

【0020】生物学的に除去する方法としては、活性汚泥処理、接触酸化処理、生物膜ろ過処理、嫌気処理等が挙げられ、物理化学的に除去する方法としては、沈殿分離処理、浮上分離処理、膜分離処理、ろ過処理、凝集沈殿処理、活性炭処理、電気透析等が挙げられる。汚水より生物学的、また物理化学的に分離可能な有機物が除去された水を原水とする場合には、これらの有機物によるヒドロキシラジカルと内分泌搅乱物質または発ガン性物質の反応の阻害が少なくなり、生成したヒドロキシラジカルが内分泌搅乱物質または発ガン性物質の分解に有效地に利用される。汚水より生物学的、また物理化学的に分離可能な有機物が除去される前の水を原水とする場合には、本発明による処理水を生物学的または物理化学的に分離する方法の原水として用いてもこれらの処理で生じる汚泥中に有害な内分泌搅乱物質または発ガン性物質が含まれることがなく、汚泥も安全なものとなる。また、本発明による処理では、有機物の生物分解性、凝集分離性が良くなるので、生物処理、凝集沈殿処理の処理性能が向上する。

【0021】本発明における処理条件は、処理対象原水の性状、例えば内分泌搅乱物質または発ガン性物質濃度、COD濃度等によって種々選定することができる。例えば、原水のCOD<sub>nh</sub>が約30 [mg/リットル]、総内分泌搅乱物質または発ガン性物質量が100～1000 [pg/リットル]の場合を以下に記載する。酸化処理工程におけるオゾン注入率は通常10～300 [mg/リットル]、好ましくは20～200 [mg/リットル]、酸化水素注入率は1～90、好ましくは2～60 [mg/リットル]、オゾン注入率と過酸化水素注入率の比は3：1～10：1の範囲から選定される。紫外線を併用する場合の紫外線照射量は中圧水銀ランプを用いる場合は通常0.1～5.0 [Whr/リットル]、好ましくは0.1～3.0 [Whr/リットル]の範囲から選定される。紫外線が透過する水層厚は通常1～5 [cm]、好ましくは2～4 [cm]の範囲から選定される。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明の処理装置の具体的構成の一例を図1に基づいて説明する。図1は、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水（原水1）をNaCl排除率が60%以下のRO膜12により処理する分離工程3に導入し、ついで分離工程3の膜濃縮水8をオゾン含有気体5、過酸化水素6及び紫外線7により処理する酸化処理工程4からなり、分離工程3の膜透過水9

及び酸化処理工程流出水11を処理水2とするものである。分離工程3は、3本のRO膜12モジュールをクリスマスツリー状に接続する構成としている。酸化処理工程4は、活性酸素を生成させるためオゾンガス5及び過酸化水素6がそれぞれ槽内及び酸化処理工程流入水8に供給され、活性酸素の生成及び有機塩素化合物の脱塩素化反応に必要な紫外線ランプ7が槽内に設置されている。過酸化水素6の流入管は酸化処理工程流入水8の流入管に接続されているが、この様にすることで原水中の

- 10 内分泌搅乱物質または発ガン性物質と過酸化水素6を予め混合した状態で酸化処理工程4に導入することができ、酸化処理工程4でオゾンガス5と過酸化水素6が反応して生成したヒドロキシラジカルと内分泌搅乱物質または発ガン性物質の反応効率が向上する。紫外線ランプ7は水及びオゾンガス5の流れに対して紫外線ランプ7のなかで方向が垂直になるように設置されているが、この様にすることで反応槽下部から浮上してきたオゾンガス5及び被処理水が紫外線ランプ5近傍を通過する確率をより高くすることができ、オゾン5の利用効率がより高くなり、廃オゾンガスがより減少する。また有機塩素化合物が紫外線ランプ7近傍を通過する確率をより高くすることができ、脱塩素反応をより確実に行うことができる。

【0023】次に本発明の処理装置の具体的構成の別の一例を図2に基づいて説明する。図2は、内分泌搅乱物質または発ガン性物質を含有する汚水をNaCl排除率が60%以下のRO膜12により処理する分離工程3に導入し、ついで分離工程3の膜濃縮水8を紫外線7、オゾン5含有気体、過酸化水素6により処理する酸化処理工程4からなり、酸化処理工程流出水11の一部を分離工程3に導入し、分離工程3の膜透過水9及び酸化処理工程流出水11の一部を処理水2とするものである。酸化処理工程処理水11の一部が分離工程3に導入されることで、酸化処理工程4で残留した有機物を分離工程3で再濃縮し、濃度を高くした状態で再び酸化処理することができる。

#### 【0024】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

【実施例1】総ダイオキシン類量が3000 [pg/リットル]のゴミ埋立て地浸出水を原水とし、下記条件で図1に示すフローに従って処理した。

#### 【0025】（分離工程）

・濃縮倍率：10倍

・RO膜のNaCl排除率：60 [%]

#### 【0026】（酸化処理工程）

・オゾン注入率：160 [mg/リットル]（原水基準の注入率）

・過酸化水素注入率：20 [mg/リットル]（原水基準の

注入率)

- ・紫外線照射量: 3.0 [Whr/リットル]
- ・紫外線ランプ: 中圧水銀ランプ
- ・滞留時間: 30 [min]
- ・原水流量: 5.0 [リットル/min]

以上のような条件で処理した結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

表1 処理結果

	総ダイオキシン類量 [pg/l]
原水	3000
RO膜透過水	ND
酸化処理工程流出水	300
処理水	30

【0028】(比較例1)

(分離工程処理を行わない場合) 実施例1と同じ酸化処理条件で操作を行った。但し、原水の分離工程処理を行わず濃縮をしなかった。下記条件(実施例1と同じ酸化処理工程)で図3に示すフローに従って処理した。

【0029】(酸化処理工程)

- ・オゾン注入率: 160 [mg/リットル]
- ・過酸化水素注入率: 20 [mg/リットル]
- ・紫外線照射量: 3.0 [Whr/リットル]
- ・紫外線ランプ: 中圧水銀ランプ
- ・滞留時間: 30 [min]
- ・原水流量: 5.0 [リットル/min]

以上のような条件で処理した結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

表2 処理結果(比較例)

	総ダイオキシン類量 [pg/l]
原水	3000
処理水	300

【0031】表1と表2の比較より明らかなように、比較例1の処理水の総ダイオキシン類量は300 [pg/l]であり、本発明の処理水の場合の30 [pg/l]に比較して高い値を示した。これは、有機物濃度が低いことによるヒドロキシラジカルの有機物への反応効率の低下及び、有機物濃度に対する塩類濃度の割合が実施例1の場合に比べて高く、ヒドロキシラジカルが無機塩類との反応に無効に消費されているためと考えられる。

【0032】(実施例2) 実施例1と同じフロー及び処理条件で操作を行った。但し、NaCl排除率が97%の逆浸透膜(RO膜)を使用した。処理結果を表3に示す。

す。

【0033】

【表3】

表3 処理結果

	総ダイオキシン類量 [pg/l]
原水	3000
RO膜透過水	ND
酸化処理工程流出水	2800
処理水	280

【0034】表3より明らかなように、本実施例2においても処理水の総ダイオキシン類量は280 [pg/l]であり、比較例1の300 [pg/l]に比べて低い結果であった。これより、NaCl排除率が97%のRO膜を使用した場合においても、本発明の汚水の処理方法は効果があることが認められた。但し、本実施例2の処理水総ダイオキシン類量は実施例1に比べて高かった。原因は、RO膜のNaCl排除率が高いことにより、酸化処理工程流入水の塩類濃度が上昇し、酸化処理工程で発生したヒドロキシラジカルの一部が塩類との反応で無効消費された為と考えられる。以上の結果より、NaCl排除率が60%のRO膜を使用した場合の処理性能は、NaCl排除率が97%のRO膜を使用した場合の処理性能に比べて高いことが認められた。

【0035】(実施例3) 実施例1と同様のフロー及び処理条件で操作を行った。但し、分離工程での濃縮倍率及び酸化処理工程での滞留時間を変え、酸化処理工程処理水の一部を分離工程に返送した。下記条件で図2に示すフローに従って処理した。

【0036】(分離工程)

- ・濃縮倍率: 7倍
  - ・RO膜のNaCl排除率: 60 [%]
- 【0037】(酸化処理工程)
- ・オゾン注入率: 160 [mg/リットル] (原水基準の注入率)
  - ・過酸化水素注入率: 20 [mg/リットル] (原水基準の注入率)

- ・紫外線照射量: 3.0 [Whr/リットル]
- ・紫外線ランプ: 中圧水銀ランプ
- ・滞留時間: 20 [min]
- ・原水流量: 5.0 [リットル/min]
- ・酸化処理工程処理水の分離工程への返送率: 33 [%] (酸化処理工程流入水基準)

以上のような条件で処理した結果を表4に示す。

【0038】

【表4】

11  
表4 処理結果

	総ダイオキシン類量 [pg/l]
原水	3000
RO膜透過水	ND
酸化処理工程流出水	250
処理水	25

【0039】表4より明らかなように、本実施例3で得られた処理水の総ダイオキシン類量は25 [pg/リットル]であり、比較例より総ダイオキシン類量が低い処理水が得られた。これより、酸化処理工程処理水の一部を分離工程に返送した場合においても、本発明の汚水の処理方法は効果があることが確認された。また、本実施例の処理水は実施例1に比べて総ダイオキシン類量が低く、処理性能が高かった。これは、酸化処理工程処理水の一部が分離工程に導入されることで、酸化処理工程で残留した有機物が分離工程で再濃縮された状態で酸化処理工程に再導入されることにより、酸化処理工程で残留した有機物とヒドロキシラジカルなどの活性酸素の反応性が向上したためである。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明による内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質を含有する汚水の処理方法及び処理装置を用いることにより、汚水中の内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質が低コストかつ高度に処理される。つまり、分離工程では原水中の有機物が分離濃縮され有機物濃度が高くなつた有機物濃縮水が得られる。次に酸化処理工程では有機物濃縮水に対してヒドロキシラジカル等の活性酸素による内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質の酸化分解反応が行われるが、分離工程で原水中の有機物が濃縮されているために、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と有機物との反応が促進され、生成したヒドロキシラジカル等の活性酸素による有機物の酸化分解効率が向上する効果が生まれる。更に、分離工程でNaCl排除率が60%以下の逆浸透膜を使用した場合には、無機塩類の濃縮倍

率が有機物との濃縮倍率に比べて有意に低くなり、ヒドロキシラジカル等の活性酸素と無機物の反応が抑制される。また、酸化処理工程流出水の一部を分離工程に導入し、分離工程の膜透過水及び酸化処理工程流出水の一部を処理水として、酸化処理工程で残留した有機物を分離工程で再濃縮し、濃度を高くした状態で再び酸化処理することができる。これにより、酸化処理工程流出水及び処理水の水質を更に向上させることができるとなる。以上のような効果により、本発明による内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質を含有する汚水の処理方法及び処理装置を用いることにより、汚水中の内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質を低コストかつ高度に処理され、安全な処理水を得ることができ、世の中に貢献すること極めて大である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質を含有する汚水の処理方法及び処理装置の実施形態を示すフロー図

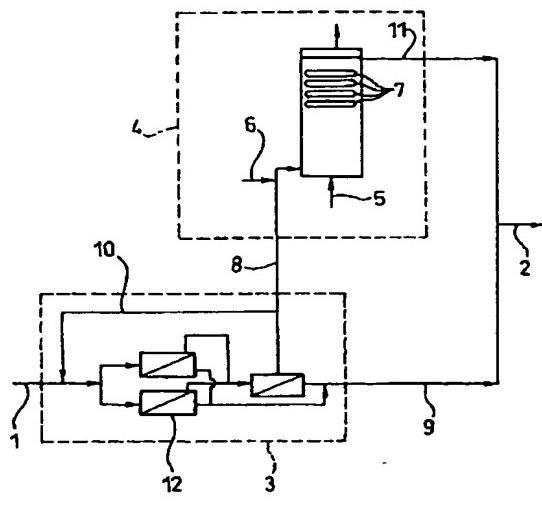
【図2】本発明の内分泌搅乱物質または発ガソニン性物質を含有する汚水の処理方法及び処理装置の別の実施形態を示すフロー図

【図3】汚水の処理方法及び処理装置の比較例の実施形態を示すフロー図

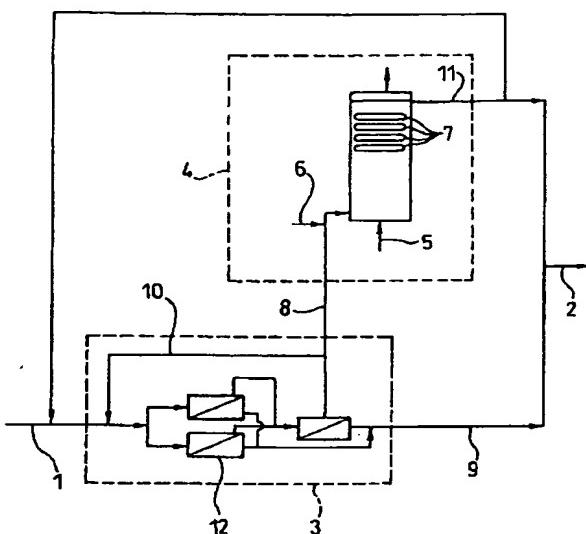
#### 【符号の説明】

- 1 原水
- 2 処理水
- 3 分離工程
- 4 酸化処理工程
- 5 オゾンガス
- 6 過酸化水素
- 7 紫外線ランプ
- 8 膜濃縮水
- 9 膜透過水
- 10 循環水
- 11 酸化処理工程流出水
- 12 逆浸透膜

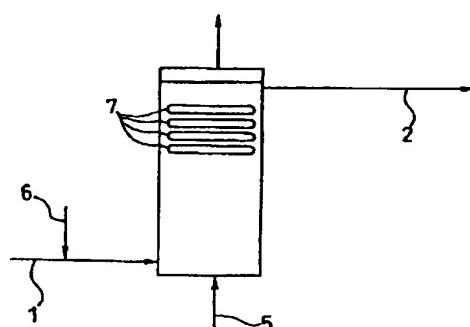
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.CI.'

C 02 F 9/00

識別記号

5 0 4

F I

C 02 F 9/00

マークコード(参考)

5 0 4 B

5 0 4 E

1/32

1/32

1/44

1/44

1/58

1/58

1/72

1/72

1 0 1

1 0 1

1/78

1/78

(72)発明者 田中 俊博

神奈川県藤沢市藤沢4丁目2番1号 株式  
会社荏原総合研究所内

(72)発明者 勝倉 昇

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

F ターム(参考) 4D006 GA03 KA72 KB04 KB30 KD21  
KD22 MB06 PA02 PB08 PB70  
4D037 AA11 AB01 AB08 AB11 AB12  
AB14 AB18 BA18 BB09 CA03  
CA11 CA12  
4D038 AA08 AB07 AB09 AB12 AB14  
AB63 BA04 BB07 BB16 BB20  
4D050 AA12 AB11 AB13 AB17 AB19  
AB52 BB02 BB09 BC04 BC09  
BD06 CA09